

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.4.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月17日

REC'D	13 MAY 2004
WIPO	PCT

出願番号  
Application Number: 特願2003-112667

[ST. 10/C]: [JP2003-112667]

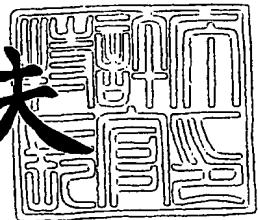
出願人  
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016742

【書類名】

特許願

【整理番号】

4513000

【提出日】

平成15年 4月17日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

G03F 7/11

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社

富山研究開発センター内

【氏名】 竹井 敏

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社

富山研究開発センター内

【氏名】 境田 康志

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質下層膜及び多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程、多孔質下層膜の上にフォトレジストの層を形成する工程、多孔質下層膜とフォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジストを現像する工程、フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項 2】 前記半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程の前又は後に、反射防止膜又は平坦化膜を形成する工程を更に含む、請求項 1 に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項 3】 前記多孔質下層膜が、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有するポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成されるものである、請求項 1 に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項 4】 発泡剤、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。

【請求項 5】 発泡性基を有するポリマー及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。

【請求項 6】 発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。

【請求項 7】 前記発泡剤が、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである請求項 4 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 8】 前記発泡性基を有するポリマーが、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである請求項 5 又は請求項 6 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 9】 前記有機材料が、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの成分を含ものである請求項 4 又は請求項 6 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 10】 前記ポリマーが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環構造を有するものである請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 11】 前記架橋性化合物が、少なくとも二つの架橋形成置換基を有するものである請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 12】 前記吸光性化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジントリオン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの環構造を有するものである請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

【請求項 13】 請求項 4 乃至請求項 12 のいずれか 1 項に記載の下層膜形成組成物を基板上に塗布し、加熱して多孔質下層膜を形成する工程、その多孔質下層膜上にフォトレジストの層を形成する工程、多孔質下層膜とフォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジストを現像する工程、フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板とフォトレジストの間に多孔質下層膜を形成することを含む、半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成方法に関するものである。

##### 【0002】

また、本発明は、半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成において使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物に関するものであり、そして、該下層膜形成組成物を用いた多孔質下層膜の形成方法、並びに該下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜に関するものである。

##### 【0003】

##### 【従来の技術】

従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィー

による微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハ等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線も KrF エキシマレーザ (248 nm) から ArF エキシマレーザ (193 nm) へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜 (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) を設ける方法が広く検討されている。かかる反射防止膜としては、その使用の容易さなどから、吸光性物質と高分子化合物等とからなる有機反射防止膜について数多くの検討が行われており、例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

#### 【0004】

有機反射防止膜に要求される特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、加熱焼成時に反射防止膜から上層のフォトレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照。）。

#### 【0005】

また、近年、半導体装置のパターンルールの微細化に伴い明らかになってきた配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われている。そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。デュアルダマシンプロセスではビアホールが形成され、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されること

になる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。

#### 【0006】

しかし、有機系反射防止膜用材料を大きなアスペクト比を有する基板に適用することは難しく、近年、埋め込み特性や平坦化特性に重点をおいた材料が開発されるようになってきた（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。）。

#### 【0007】

また、半導体などのデバイス製造において、誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるために、架橋可能なポリマー等を含む組成物より形成されるバリア層を、誘電体層とフォトレジスト層の間に設けるという方法が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。

#### 【0008】

このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジストの間、すなわちフォトレジストの下層として、有機化合物を含む組成物から形成される有機系の下層膜が配置されるようになってきている。

#### 【0009】

ところで、そのような下層膜は、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有することが必要である。半導体基板の加工は、パターンが形成されたフォトレジストを保護膜としてドライエッチングによりなされるが、その際、基板に先立ち、まず、フォトレジストを保護膜としてドライエッチングによる下層膜の除去が行なわれる。そのため、下層膜の除去の際にもフォトレジストの膜厚の減少が起こる。そして、下層膜の除去に長い時間を要するものであると、フォトレジスト膜厚の減少量が大きくなり、基板の加工に必要な膜厚を確保できなくなるという問題が生じる。特に、近年、フォトレジストパターンの線幅の微細化に伴い、フォトレジストの倒壊等を防止するためにフォトレジストの薄膜化が望まれるようになってきている。そのため、従来にも増して、短時間で除去可

能な下層膜、すなわち、大きなドライエッティング速度を有する下層膜が求められるようになってきている。

### 【0010】

#### 【特許文献1】

米国特許第5919599号明細書

#### 【特許文献2】

米国特許第5693691号明細書

#### 【特許文献3】

特開2000-294504号公報

#### 【特許文献4】

特開2002-47430号公報

#### 【特許文献5】

特開2002-190519号公報

#### 【特許文献6】

国際公開第02/05035号パンフレット

#### 【特許文献7】

特開2002-128847号公報

#### 【非特許文献1】

トム・リンチ (Tom Lynch) 他3名、「プロパティアンドパーフォーマンスオブニアーユーブリフレクティビティコントロールレーヤー (Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers)」、(米国)、インアドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXI (in Advances in Resist Technology and Processing XI)、オムカラム・ナラマス (Omkaram Nalamasu) 編、Proceedings of SPIE)、1994年、第2195巻 (Vol. 2195)、p. 225-229

#### 【非特許文献2】

ジー・テイラー (G. Taylor) 他13名、「メタクリレートレジスト

アンドアンチリフレクティブコーティングフォー193nmリソグラフィー (M ethacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography)」、(米国)、インマイクロリソグラフィー1999:アドバンスインレジストテクノロジーとプロセッシングXVI (in Micro lithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウイル・コンレイ (Will Conley) 編、Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 174-185

#### 【非特許文献3】

ジム・ディー・メーダー (Jim D. Meador) 他6名、「リセントプログレスイン193nmアンチリフレクティブコーティングス (Recent Progress in 193nm Antireflective Coatings)」、(米国)、インマイクロリソグラフィー1999:アドバンスインレジストテクノロジーとプロセッシングXVI (in Micro lithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウイル・コンレイ (Will Conley) 編、Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 800-809

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

こうした現状に鑑み本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、下層膜を空孔を有した膜、すなわち、多孔質下層膜とすることにより、その、ドライエッチングによる除去の速度を高めることができるということを見出し、本発明を完成したものである。

#### 【0012】

すなわち、本発明の目的は、大きなドライエッチング速度を有する多孔質下層膜を半導体基板上に形成することを含む、半導体装置の製造に用いるフォトレジ

ストパターンの形成方法を提供することにある。

### 【0013】

また、本発明の目的は、多孔質下層膜の形成に使用される下層膜形成組成物を提供することにあり、また、該組成物より形成される多孔質下層膜、並びに該組成物を用いた多孔質下層膜の形成方法を提供することにある。

### 【0014】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、第1観点として、半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程、多孔質下層膜の上にフォトレジストの層を形成する工程、多孔質下層膜とフォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジストを現像する工程、フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、

第2観点として、前記半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程の前又は後に、反射防止膜又は平坦化膜を形成する工程を更に含む、第1観点に記載フォトレジストパターンの形成方法、

第3観点として、前記多孔質下層膜が、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有するポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成されるものである第1観点に記載のフォトレジストパターンの形成方法、

第4観点として、発泡剤、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第5観点として、発泡性基を有するポリマー及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第6観点として、発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第7観点として、前記発泡剤が、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである第4観点に記載の下層膜形成組成物、

第8観点として、前記発泡性基を有するポリマーが、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである第5観点又は第6観点に記載の下層

膜形成組成物、

第9観点として、前記有機材料が、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの成分を含ものである第4観点又は第6観点に記載の下層膜形成組成物、

第10観点として、前記ポリマーが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環構造を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第11観点として、前記架橋性化合物が、少なくとも二つの架橋形成置換基を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第12観点として、前記吸光性化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジントリオン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの環構造を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第13観点として、第4観点乃至第12観点のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物を基板上に塗布し、加熱して多孔質下層膜を形成する工程、その多孔質下層膜上にフォトレジストの層を形成する工程、多孔質下層膜とフォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトレジストを現像する工程、フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッティングにより除去する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、である。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、空孔を有する下層膜、すなわち、多孔質下層膜が大きなエッティング速度を有することを見出したことに基づいている。

#### 【0016】

本発明は、多孔質下層膜を使用した半導体装置の製造に使用されるフォトレジストパターンの形成方法、多孔質下層膜の形成に使用される下層膜形成組成物、及び、該下層膜形成組成物を用いた多孔質下層膜の形成方法を提供することに関する。

#### 【0017】

本発明のフォトレジストパターンの形成方法においては、半導体基板上に多孔質下層膜が形成された後、その多孔質下層膜上にフォトレジストの層が形成される。ここで多孔質下層膜の膜厚としては、例えば30～2000nmであり、または30～1500nmであり、また、例えば、50～1500nmである。フォトレジストの層の膜厚としては、例えば50～1000nmであり、または50～800nmであり、また、例えば、100～500nmである。

#### 【0018】

多孔質下層膜において、その膜に占める空孔の割合としては、その体積として、例えば、5～80%であり、または、10～50%であり、また、10～30%である。空孔の割合がこれより大きくなると、均一な膜の形成が困難となる。また、空孔の大きさとしては、孔径として、例えば、1～500nmであり、または、1～50nmである。空孔がこれより大きくなると、上層のフォトレジストのパターンの形成に悪い影響を及ぼすこととなる。

#### 【0019】

次に、多孔質下層膜とフォトレジストの層で被覆された半導体基板が、あらかじめ設定されたマスクを通して、i線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ等の光で露光される。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB：post exposure bake）を行う。そして、アルカリ性水溶液等を使用した現像により、設定されたパターンに従いフォトレジストが部分的に除去される（図1の（A））。図1の（A）において（11）は半導体基板、（12）は多孔質下層膜、（13）はパターン化されたフォトレジスト、である。また、図1の（B）は多孔質でない下層膜（14）を使用し、同様の工程により形成したものを表す図である。

#### 【0020】

次いで、フォトレジストが除去された部分の下層膜をエッティングによって取り除き、半導体基板を露出させる（図1の（C）及び（D）は半導体基板が部分的に露出した状態を表す）。その後、パターン化されたフォトレジスト及び下層膜を保護膜として、エッティングにより半導体基板が加工される。そのため、半導体基板の加工を行うに十分な保護膜、すなわちフォトレジストの厚さが必要とされ

る。

### 【0021】

ところで、下層膜の除去の際、下層膜だけでなくフォトレジストもエッチングされ、その膜厚が減少する。そのため、下層膜のエッチングによる除去に長い時間を要すると、フォトレジストの膜厚の減少量が大きくなり、基板加工に必要なフォトレジストの膜厚の確保が困難となる。

### 【0022】

本発明において使用される下層膜は空孔を有する膜、すなわち多孔質下層膜であるため、エッチングによって除去される速度が、多孔質でない下層膜に比べて大きいものである。そのため、下層膜除去に要する時間が短時間となり、その結果、フォトレジストの膜厚の減少量を抑えることができる。図1の(A)から(C)への工程におけるフォトレジストの膜厚の減少量(15)は、(B)から(D)への工程におけるフォトレジストの膜厚の減少量(16)に比べ小さいものとなる。

### 【0023】

本発明によれば、下層膜除去に伴うフォトレジスト膜厚の減少量が少ないものとなるため、半導体基板の加工に必要な膜厚を有するパターン化されたフォトレジストの形成が容易なものとなる。

### 【0024】

フォトレジストの初期の膜厚を大きいものとすることは、アスペクト比(高さ(膜厚)／幅(線幅))を大きくすることとなる。しかし、アスペクト比が大きくなるにつれ、フォトレジスト現像時のパターン倒れの増加をもたらす等、不利な点が多く、初期のフォトレジストの膜厚を大きくすることには限界がある。特に、パターンサイズの微細化に伴い、フォトレジストの初期の膜厚は小さくなる傾向にある。本発明の方法によれば、このような状況においても、半導体基板の加工に必要なパターン化されたフォトレジストの膜厚の確保が容易なものとなる。

### 【0025】

本発明に使用される半導体基板には特に制限はなく、汎用されているものを使

用することができる。例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、低誘電率材料（low-k材料）被覆基板等が使用される。

### 【0026】

本発明において、多孔質下層膜層の上層に塗布、形成されるフォトレジストとしては特に制限はなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。例えば、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学增幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジストなどがあり、例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業（株）製商品名PAR710、信越化学工業（株）製商品名SEPR430等が挙げられる。

### 【0027】

フォトレジストの現像液としては、汎用されている現像液を使用することができる。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等の2.0%~3.0%のアルカリ水溶液が使用される。

### 【0028】

本発明において、多孔質下層膜はエッティングにより除去される。エッティングはテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>）、パーフルオロプロパン（C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素、三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。

### 【0029】

本発明において、基板上に多孔質下層膜を形成する前、又は後に、反射防止膜、平坦化膜を形成することができる。これにより、基板からの反射光の低減、フォトレジスト膜厚の均一化等がなされ、フォトレジストパターンを精度良く形成

することが可能となる。

### 【0030】

本発明において、多孔質下層膜は、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有するポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成することができる。

### 【0031】

下層膜形成組成物に含まれる前記発泡剤としては、例えば、加熱により分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生するものを使用することができる。120～230℃に加熱することにより分解し、窒素を発生する発泡剤が好ましく使用される。

### 【0032】

そのような発泡剤としては、アゾカルボン酸化合物、ジアゾアセトアミド化合物、アゾニトリル化合物、ベンゼンスルホヒドラジン化合物、及びニトロソ化合物等がある。具体例としては、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、2, 2'－アゾビスイソブチロニトリル、N, N'－ジニトロペンタメチレンテトラミン、4, 4－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、4, 4'－アゾビス(4－シアノバレリック酸)、1, 1'－アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、1, 1'－アゾビス(N, N'－ジメチルホルムアミド)、1, 1'－(アゾジカルボニル)ジピペリジン、1, 3－ジフェニルトリアゼン、及び4－ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル等が挙げられる。

### 【0033】

下層膜形成組成物に含まれる前記発泡性基を有するポリマーとしては、加熱により分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生するものが好ましく使用される。例えば、アゾカルボン酸構造、ジアゾアセトアミド構造、アゾニトリル構造、ベンゼンスルホヒドラジン構造、及びニトロソ構造等よりなる少なくとも一つの発泡性基を側鎖に有するポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合系ポリマー、縮重合系ポリマーを使用することができる。ここで、発泡

性基を有するポリマーにおける発泡基の割合としては、例えば、0. 1～30質量%であり、また、例えば0. 1～20質量%であり、また、0. 2～10質量%である。また、発泡性基を有するポリマーの分子量は、重量平均分子量として500以上であり、例えば、500～1000000であり、または、1000～500000であり、また、例えば3000～500000であり、または5000～300000である。

#### 【0034】

本発明の下層膜形成組成物の一つは、基本的に発泡剤、有機材料及び溶剤より成るものである。また、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含むものである。本発明の下層膜形成組成物における固形分は、例えば0. 1～50質量%であり、また、例えば5～40質量%であり、又は、10～35質量%である。ここで固形分とは、下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

#### 【0035】

ここで、発泡剤は必須の成分であり、下層膜を多孔質にするためのものである。すなわち、下層膜形成時の加熱により発泡剤が分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生し、これにより下層膜を多孔質とする。有機材料は、下層膜を形成する成分である。また、本発明の下層膜形成組成物は、スピンドルコート法等により半導体基板上に塗布する態様で使用されるため、溶液である。

#### 【0036】

本発明の下層膜形成組成物の固形分における発泡剤の割合としては、例えば、0. 1～30質量%であり、また、例えば0. 1～20質量%であり、また、0. 2～10質量%である。発泡剤の割合がこれより小さい場合は、形成される下層膜の多孔質性が十分ではなく、また、これより大きい場合は、均一な下層膜を形成することが困難となる。固形分における有機材料の割合としては、例えば、70～99. 9質量%であり、また、例えば80～99. 9質量%であり、また、90～99. 8質量%である。

#### 【0037】

本発明の下層膜形成組成物において、有機材料としては、特に限定されるものではない。これまでフォトレジストの下層に設けられる膜を形成するために使用

されてきた有機材料を使用することができる。すなわち、反射防止膜用の有機材料や、平坦化用の有機材料、バリア層用の有機材料等を使用することができる。

#### 【0038】

有機材料としては、例えば、ポリマー、架橋性化合物、吸光性化合物等の成分が使用できる。そして、有機材料としては、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物の各成分をそれぞれ単独で使用することができるが、二つ以上の成分を組み合わせて用いることもできる。

#### 【0039】

有機材料の組み合わせとしては、ポリマーと架橋性化合物より成る場合、架橋性化合物と吸光性化合物より成る場合、ポリマーと吸光性化合物より成る場合、そして、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物より成る場合、とがある。有機材料がそのような成分の組み合わせである場合、各成分が有機材料に占める割合は、特に限定されるものではない。必要に応じて、種々、変えることができる。有機材料が二つの成分からなる場合、各成分の有機材料に占める割合は、例えば、それぞれ1～99質量%であり、又はそれぞれ10～90質量%であり、また、それぞれ20～80質量%である。有機材料がポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物の三つの成分からなる場合、ポリマーが有機材料に占める割合は、例えば、30～99質量%であり、または50～95質量%であり、また、60～90質量%である。架橋性化合物及び吸光性化合物が有機材料に占める割合は、例えば、それぞれ0.1～69質量%であり、又はそれぞれ0.1～49質量%であり、また、それぞれ0.5～39質量%である。

#### 【0040】

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用されるポリマーとしては、特にその種類が限定されるものではない。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネット等の付加重合系ポリマー、縮重合系ポリマーを使用することができる。

#### 【0041】

本発明の下層膜形成組成物から形成される下層膜に反射防止機能を付与する場

合には、下層膜中に、露光に使用される光を吸収する成分が含まれていることが必要である。

### 【0042】

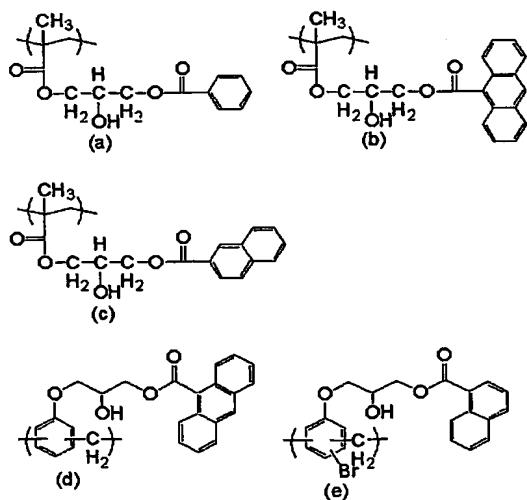
このような場合、吸光部位として機能する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の芳香環構造を有するポリマーが好ましく使用される。

### 【0043】

そのようなポリマーとしては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル、N-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合系ポリマーや、フェノールノボラック、ナフトールノボラック等の縮重合系ポリマーが挙げられる。また、米国特許第6323310号明細書に記載されている、トリアジン化合物（商品名Cymel303、Cymel11123）から製造されるポリマーが挙げられる。更に、下記（a）～（e）の構造単位を有するポリマーも挙げられる。

### 【0044】

#### 【化1】



### 【0045】

本発明の下層膜形成組成物から形成される多孔質下層膜に反射防止機能が求め

られていない場合には、吸光部位として機能する芳香環構造を有さないポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルアルコール、アルキルビニルエーテル、アクリロニトリル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、マレイン酸無水物等の芳香環構造を有さない付加重合性モノマーのみをその構造単位として含む付加重合系ポリマーが挙げられる。

#### 【0046】

本発明において、前記有機材料として付加重合系ポリマーが使用される場合、そのポリマーは単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合系ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0047】

アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルアクリレート等が挙げられる。

#### 【0048】

メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シ

クロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、プロモフェニルメタクリレート等が挙げられる。

#### 【0049】

アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0050】

メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-アントリルメタクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0051】

ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。

#### 【0052】

スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、

プロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレン等が挙げられる。

#### 【0053】

マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

#### 【0054】

本発明において、前記有機材料として使用される縮重合系ポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用されるポリマーの分子量としては、重量平均分子量として、例えば、1000～1000000であり、または3000～300000であり、また、例えば5000～200000であり、または8000～100000である。

#### 【0055】

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用される架橋性化合物としては、特にその種類が限定されるものではない。

#### 【0056】

架橋性化合物としては、メラミン化合物、置換尿素化合物、エポキシ基を含有するポリマー系架橋性化合物等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋性化合物であり、メトキシメチル化グリコウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物である。例えば、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシベンゾグアナミン等である。又、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿

素などの化合物も挙げられる。

#### 【0057】

これら架橋性化合物は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、ポリマーや吸光性化合物と組み合わせて使用された場合、ポリマーや吸光性化合物中に水酸基やカルボキシル基等の架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こす事ができる。

#### 【0058】

本発明の下層膜形成組成物が架橋性化合物を含んでいる場合、架橋反応ため、その組成物より形成される多孔質下層膜は強固な膜となる。即ち、半導体基板上に塗布された下層膜形成組成物の加熱による下層膜形成中に架橋反応が起こる。その結果、形成される多孔質下層膜はフォトトレジストに使用される有機溶剤、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、シクロヘキサン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等に対する溶解性が低いものとなる。

#### 【0059】

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用される吸光性化合物としては、特にその種類が限定されるものではない。

#### 【0060】

吸光性化合物の種類、添加量を選択することによって、本発明の下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜の屈折率、減衰係数等の特性を調節する事が可能である。このような吸光性化合物としては、多孔質下層膜の上に設けられるフォトトレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有する化合物が好ましく用いられる。吸光性化合物は1種のみを用いることもできるが、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

#### 【0061】

吸光性化合物としては、例えば、フェニル化合物、ベンゾフェノン化合物、ベ

ンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物、キノリン化合物などを使用することができる。フェニル化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物等を用いることができる。

#### 【0062】

吸光性化合物としては、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物が好ましく使用される。

#### 【0063】

少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物としては、フェノール、プロモフェノール、4, 4' -スルフォニルジフェノール、tert-ブチルフェノール、ビフェノール、安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシイソフタル酸、フェニル酢酸、アニリン、ベンジルアミン、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フェニルアラニン、フェノキシプロパノール、4-ブロモ安息香酸、3-ヨード安息香酸、2, 4, 6-トリブロモフェノール、2, 4, 6-トリブロモレゾルシノール、3, 4, 5-トリヨード安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-アミノ安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-ヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリブロモ-3-ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。

#### 【0064】

少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物としては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、1-アミノナフタレン、ナフチル酢酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3, 7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-ブロモ-2-ヒドロキシナフタレン、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、等を挙げることができる。

## 【0065】

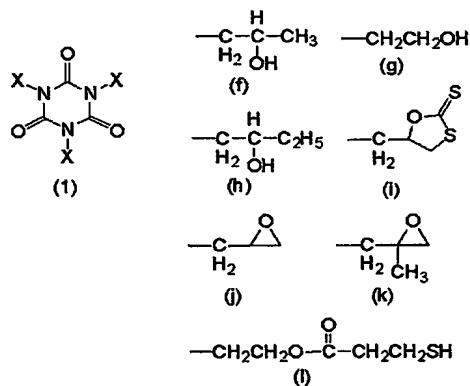
少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物としては、9-アントラセンカルボン酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン、等を挙げることができる。

## 【0066】

また、吸光性化合物としてはトリアジントリオン化合物も好ましく用いられる。トリアジントリオン化合物としては、式(1)：

## 【0067】

## 【化2】



## 【0068】

の化合物を挙げることができる。ここで、式中、Xは(f)～(l)の基を表す。

## 【0069】

本発明の下層膜形成組成物においては、種々の溶剤を使用することができる。そのような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンジコール、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒド

ロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等を用いることができる。これらの溶剤は単独で、または2種以上の組み合せで使用される。

#### 【0070】

本発明における下層膜形成組成物の他の一つは、発泡性基を有するポリマー及び溶剤より成るもの、又は、発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤より成るものである。また、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含むものである。下層膜形成組成物における固形分は、例えば0.1～50質量%であり、また、例えば5～40質量%であり、又は、10～35質量%である。ここで固形分とは、下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

#### 【0071】

ここで、発泡性基を有するポリマーは必須の成分であり、下層膜を形成する成分であるとともに、下層膜を多孔質にするものである。有機材料は、下層膜を形成する成分である。また、本発明の下層膜形成組成物は、スピンドルコート法等により半導体基板上に塗布する態様で使用されるため、溶液である。

#### 【0072】

本発明の下層膜形成組成物が発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤より成る場合、その固形分における発泡性基を有するポリマーの割合としては、例えば50～95質量%であり、また、例えば60～90質量%であり、また、65～85質量%である、そして、固形分における有機材料の割合としては、例えば、5～50質量%であり、また、例えば10～40質量%であり、また、15～35質量%である。発泡性基を有するポリマーの割合がこれより小さい場合は、形成される下層膜の多孔質性が十分ではないものとなる。そして、有機材料及び溶剤としては前記と同様のものを使用することができる。

#### 【0073】

本発明の下層膜形成組成物には、酸化合物又は酸発生剤を添加することができる。酸化合物又は酸発生剤は、前記架橋反応の触媒としての役割を有するものである。

#### 【0074】

そのような酸化合物又は酸発生剤としては、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸等の酸化合物、又は、2, 4, 4, 6-テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラー、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシニミドトリフルオロメタンスルホネート等の酸発生剤が挙げられる。

#### 【0075】

これら酸化合物又は酸発生剤化合物の添加量は、固形分中で10質量%以下であり、例えば0.02～10質量%であり、また、例えば0.04～5質量%である。

#### 【0076】

さらに、本発明の下層膜形成組成物には、上記以外に必要に応じてレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

#### 【0077】

レオロジー調整剤は、主に下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特に焼成工程において、ホール内部への下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、及びノルマルブチルステアレー

ト、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の固形分中で、20質量%未満の割合で添加される。

### 【0078】

接着補助剤は、主に半導体基板あるいは反射防止膜又はフォトレジスト層と下層膜の密着性を向上させ、特に現像において剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素化合物、を挙げることができる。これらの接着補助剤は、下層膜形成組成物の固形分中で、通常10質量%未満、好ましくは5質量%未満の割合で添加される。

### 【0079】

本発明の下層膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生を抑え、また、塗布性を向上させるために、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロツクコポ

リマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を上げることができる。これらの界面活性剤の添加量は、下層膜形成組成物の固形分中で、通常0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組み合わせで添加することもできる。

#### 【0080】

以下、本発明の下層膜形成組成物の使用について説明する。

#### 【0081】

半導体に用いる基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、低誘電率材料（low-k材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーティング等の適当な塗布方法により本発明の下層膜形成組成物が塗布され、その後、加熱することにより多孔質下層膜が形成される。加熱する条件としては、加熱温度60℃～250℃、加熱時間0.5～60分間の中から適宜、選択される。これにより、均一な空孔を有する多孔質下層膜が形成される。

#### 【0082】

次いで、その多孔質下層膜の上に、フォトレジスト層が形成され、その後、あらかじめ設定されたマスクを通して露光され、アルカリ性水溶液等の現像液によ

って現像され、パターン化されたフォトレジストが形成される。なお、必要に応じて露光後加熱（P E B : Post Exposure Bake）を行うこともできる。多孔質下層膜の上に形成されるフォトレジストとしては特に制限はなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。

#### 【0083】

その後、フォトレジストが除去された部分の多孔質下層膜がエッティングによって除去され、半導体基板を部分的に露出させる。エッティングは、前記のテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン等を用いて行なわれる。

#### 【0084】

本発明においては、下層膜が多孔質下層膜であるため、そのエッティングによる除去は多孔質でない下層膜に比べ、短時間で完了することができる。その結果、フォトレジストの膜厚の減少量を抑えることができる。これにより、半導体基板の加工時に保護膜として使用されるパターン化されたフォトレジスト及び下層膜を形成することができる。

#### 【0085】

ドライエッティングによる除去は、その除去される層に含まれる芳香環構造の割合が大きくなるほどその速度が小さくなることが知られている。そのため、本発明の多孔質下層膜においては、そのドライエッティングによる除去の速度をより大きくしたい場合には、使用される下層膜形成組成物に含まれる芳香環構造の量を少なくすればよい。特に、その組成物中の発泡性基を有するポリマー成分又はポリマー成分に含まれる芳香環構造の量を少なくすればよい。よって、ドライエッティングによる除去速度の大きな多孔質下層膜が要求される場合には、その構造内に芳香環構造を有さない発泡性基を有するポリマー成分又はポリマーが好ましく用いられる。

#### 【0086】

ポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエ

チルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

### 【0087】

また、本発明の多孔質下層膜の上層には、フォトレジストの塗布、形成前に反射防止膜層が塗布、形成されることがある。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィープロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーティーによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。反射防止膜組成物としては、例えば、吸光性化合物、樹脂及び溶剤を主成分とするもの、化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性化合物、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性を有する高分子架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、等が挙げられる。これらの反射防止膜組成物はまた、必要に応じて、酸成分、酸発生剤成分、レオロジー調整剤等を含むことができる。吸光性化合物としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば用いることができ、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。樹脂としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂としては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環といった吸光性芳香環構造を

有する樹脂を挙げることができる。

### 【0088】

本発明の下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜は、また、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがあり、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層として機能することができる。さらに、本発明の多孔質下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散、悪作用を防ぐ機能を有する層、として使用することも可能である。

### 【0089】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

### 【0090】

#### 【実施例】

##### 合成例 1

プロピレングリコールモノメチルエーテル 27.91 g に、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 20.93 g とベンジルメタクリレート 6.98 g を溶解させ、反応液中に窒素を 30 分流した後、70℃に昇温した。反応溶液を 70℃ に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を添加し、窒素雰囲気下、70℃で 24 時間攪拌することにより、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合ポリマーの溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、重量平均分子量は 15000 (標準ポリスチレン換算) であった。

### 【0091】

##### 合成例 2

乳酸エチル 30 g に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 30 g を溶解させ、反応液中に窒素を 30 分流した後、70℃に昇温した。反応溶液を 70℃ に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を添加し、窒素雰囲気下、70℃で

24時間攪拌することにより、ポリ(2-ヒドロキシエチル)アクリレートの溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、重量平均分子量は9800(標準ポリスチレン換算)であった。

### 【0092】

#### 実施例1

合成例1で得たポリマー5gを含む溶液10gに、ヘキサメトキシメチルメラミン1.15g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.012g、プロピレングリコールモノメチルエーテル0.77g及びジメチルスルホキシド8.66gを加え、30.0%溶液とした後、発泡剤4,4-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド0.309g(固体分中5%)を添加した。そして、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

### 【0093】

#### 実施例2

合成例1で得たポリマー5gを含む溶液10gに、ヘキサメトキシメチルメラミン1.15g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.012g、プロピレングリコールモノメチルエーテル0.77g、及びジメチルスルホキシド8.66gを加え、30.0%溶液とした後、発泡剤アゾジカルボンアミド0.124g(全固体分中2%)を添加した。そして、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

### 【0094】

#### 実施例3

合成例2で得たポリマー5gを含む溶液10gに、ヘキサメトキシメチルメラミン1.15g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.012g、プロピレングリコールモノメチルエーテル0.77g、及びジメチルスルホキシド8.66gを加え、30.0%溶液とした後、発泡剤アゾジカルボンアミド0.124g(全固体分中2%)を添加した。そして、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

### 【0095】

## 比較例 1

合成例 1 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0% 溶液とした。そして、孔径 0.05 μm のポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、発泡剤を含まない下層膜形成組成物の溶液を調製した。

## 【0096】

## 比較例 2

合成例 2 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0% 溶液とした。そして、孔径 0.05 μm のポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、発泡剤を含まない下層膜形成組成物の溶液を調製した。

## 【0097】

## フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例 1～3 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 205°C 5 分間加熱し、多孔質下層膜（膜厚 0.22 μm）を形成した。この多孔質下層膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

## 【0098】

## フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例 1～3 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 205°C 5 分間加熱し、多孔質下層膜（膜厚 0.50 μm）を形成した。この多孔質下層膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（シプレー社製、商品名 APEX-E 等）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 90°C 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を

90℃で1.5分間行った。フォトレジストを現像させた後、多孔質下層膜の膜厚を測定し、実施例1～3で得た多孔質下層膜とフォトレジストとのインターミキシングが起こらないことを確認した。

### 【0099】

#### ドライエッチング速度の試験

実施例1～3、及び比較例1、2で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーによりシリコンウェハ上に塗布した。ホットプレート上で205℃5分間加熱し、多孔質下層膜（実施例1～3）及び非多孔質の下層膜（比較例1、2）（各々膜厚0.22μm）を形成した。そしてこれらを、日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF<sub>4</sub>を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

### 【0100】

結果を表1に示す。ドライエッチング選択性は、フォトレジストのドライエッチング速度を1.00とした時の、下層膜のドライエッチング速度を示したものである。また、表中、A1は2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合ポリマー、A2はポリ（2-ヒドロキシエチル）アクリレート、B1は4,4-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、B2はアゾジカルボンアミドを示す。

### 【0101】

#### 【表1】

表1

	ポリマー	発泡剤	ドライエッチング選択性
実施例1	A1	B1	1.30
実施例2	A1	B2	1.20
実施例3	A2	B2	1.60
比較例1	A1	無し	1.00
比較例2	A2	無し	1.33

実施例1、2の下層膜形成組成物から得られた多孔質下層膜のエッティング速度は、比較例1の非多孔質の下層膜に比較して大きいことが確認された。また、実施例3の下層膜形成組成物から得られた多孔質下層膜のエッティング速度は、比較例2の非多孔質の下層膜に比較して大きいことが確認された。

#### 【0102】

ポリマーの種類に依存することなく、発泡剤の導入により、大きいエッティングの速度を有する多孔質下層膜が得られることが明らかになった。

#### 【0103】

多孔質下層膜のドライエッティング速度がフォトレジストのドライエッティング速度よりも高いことの必要性は、下層膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッティングにより基板の下地を露出させる工程で、多孔質下層膜のドライエッティング速度の方がフォトレジストのドライエッティング速度よりも高くなる事により、フォトレジストが削り取られる前に多孔質下層膜が除去されるので、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写する事ができるためである。

#### 【0104】

##### 【発明の効果】

本発明は、大きいドライエッティング速度を有する多孔質下層膜を形成する為の下層膜形成組成物である。本発明により、フォトレジストとのインターミキシングを起こさず、大きいドライエッティング速度を有する多孔質下層膜を提供することができる。

#### 【0105】

得られた多孔質下層膜は、ドライエッティングプロセス時における迅速な除去ができるため、半導体基板加工時に保護膜として機能するフォトレジストの膜厚の減少量を低減することが可能となる。

#### 【0106】

本発明の方法により、初期のフォトレジストの膜厚が小さい場合にも、半導体基板の加工に必要な、パターン化されたフォトレジスト及び下層膜からなる保護

膜の確保が可能となる。

【図面の簡単な説明】

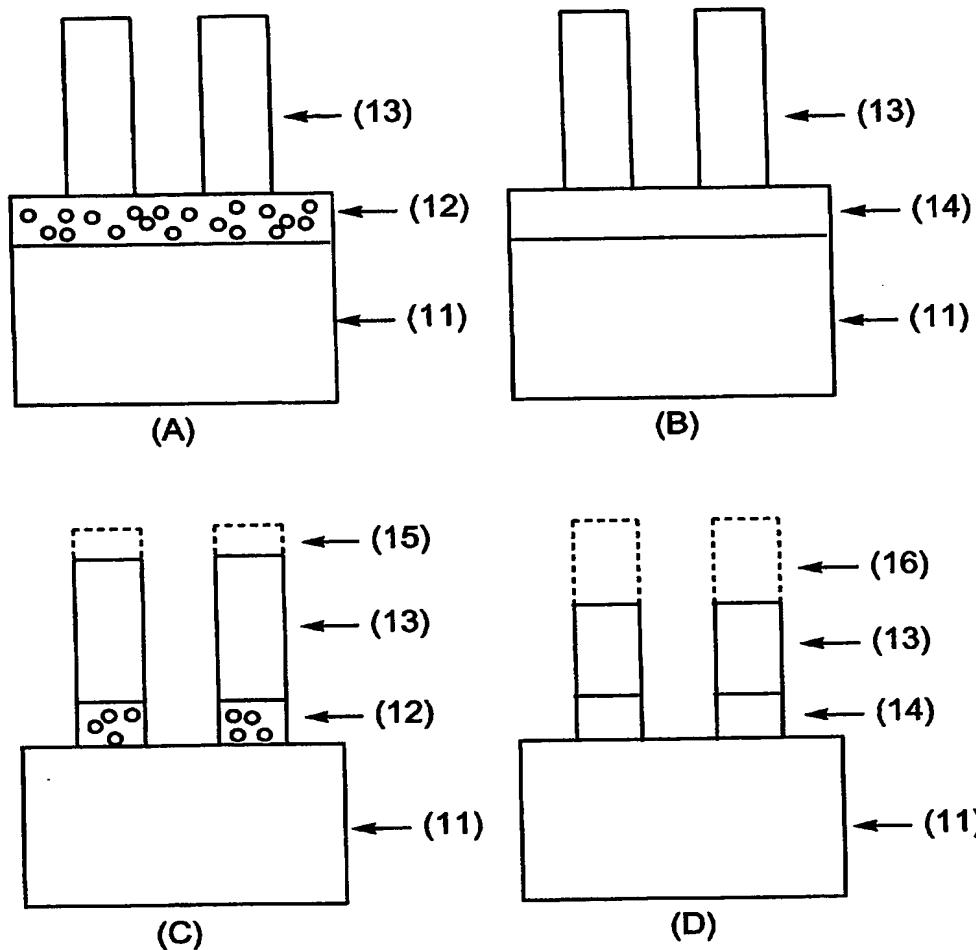
【図1】 本発明の多孔質下層膜を使用した製造プロセスにおける半導体基板のフォトレジストパターンの断面構造を示す図。

【符号の説明】

- (1 1) …半導体基板。
- (1 2) …多孔質下層膜。
- (1 3) …フォトレジスト。
- (1 4) …多孔質でない下層膜。
- (1 5) 、 (1 6) …フォトレジストの膜厚の減少部分。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有する、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいてに使用される下層膜を提供すること。

【解決手段】 発泡剤、有機材料及び溶剤より成る、又は、発泡性基を有するポリマー及び溶剤より成る、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。当該組成物より形成された下層膜は、その内部に空孔を有する多孔質構造となり、大きなドライエッチング速度の達成が可能である。

【選択図】 なし

特願 2003-112667

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月29日

新規登録

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社